

WEST

End of Result Set



Generate Collection

Print

L4: Entry 1 of 1

File: JPAB

Sep 26, 1987

PUB-NO: JP362219469A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 62219469 A

TITLE: LITHIUM BATTERY

PUBN-DATE: September 26, 1987

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NAGAI, TATSU

KAJITA, KOZO

MANABE, TOSHIKATSU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

HITACHI MAXELL LTD

APPL-NO: JP61062777

APPL-DATE: March 19, 1986

INT-CL (IPC): H01M 6/16; H01M 6/18; H01M 6/22

ABSTRACT:

PURPOSE: To enhance the performance of a lithium battery and lengthen the life thereof, by using a prescribed polymer as a gelation-causing agent for an electrolyte.

CONSTITUTION: At least one kind of polymer, which is selected from a group of a homopolymer or copolymer of methyl or ethyl ester of acrylic acid, a copolymer of methyl or ethyl ester of acrylic acid and methyl or ethyl ester of methacrylic acid, polyvinyl alkyl ether and polymethacrylonitrile, is used as a gelation-causing agent. The number average molecular weight of the polymer is about 5,000~200,000. The used quantity of the gelation-causing agent is generally about 5~45pts.wt. to 100pts.wt. of a nonaqueous electrolyte composed of a nonaqueous solvent and a lithium salt.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 62219469
PUBLICATION DATE : 26-09-87

APPLICATION DATE : 19-03-86
APPLICATION NUMBER : 61062777

APPLICANT : HITACHI MAXELL LTD;

INVENTOR : MANABE TOSHIKATSU;

INT.CL. : H01M 6/16 H01M 6/18 H01M 6/22

TITLE : LITHIUM BATTERY

ABSTRACT : PURPOSE: To enhance the performance of a lithium battery and lengthen the life thereof, by using a prescribed polymer as a gelation-causing agent for an electrolyte.

CONSTITUTION: At least one kind of polymer, which is selected from a group of a homopolymer or copolymer of methyl or ethyl ester of acrylic acid, a copolymer of methyl or ethyl ester of acrylic acid and methyl or ethyl ester of methacrylic acid, polyvinyl alkyl ether and polymethacrylonitrile, is used as a gelation-causing agent. The number average molecular weight of the polymer is about 5,000~200,000. The used quantity of the gelation-causing agent is generally about 5~45pts.wt. to 100pts.wt. of a nonaqueous electrolyte composed of a nonaqueous solvent and a lithium salt.

COPYRIGHT: (C) JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-219469

⑤ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ④公開 昭和62年(1987)9月26日
H 01 M 6/16 A-7239-5H
6/18 E-7239-5H
6/22 C-7239-5H 審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑬ 発明の名称 リチウム電池

⑭ 特 願 昭61-62777

⑮ 出 願 昭61(1986)3月19日

⑯ 発 明 者 長 井 龍 茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
⑯ 発 明 者 梶 田 耕 三 茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
⑯ 発 明 者 真 辺 俊 勝 茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
⑰ 出 願 人 日立マクセル株式会社 茨木市丑寅1丁目1番88号
⑱ 代 理 人 弁理士 祢宜元 邦夫

明 細 書

1. 発明の名称

リチウム電池

2. 特許請求の範囲

(1) 正極集電板と負極集電板との間に正極とリチウムまたはリチウム合金からなる負極と両極間に介在するセパレータおよび電解質を含む電池要素が収容されたリチウム電池において、上記電解質が、リチウム塩および非水系溶媒とともにゲル化剤として、アクリル酸のメチルもしくはエチルエステルの単独または共重合体、アクリル酸のメチルもしくはエチルエステルとメタクリル酸のメチルもしくはエチルエステルとの共重合体、ポリビニルアルキルエーテル、ポリメタアクリロニトリルより選ばれる少なくとも一種のポリマーを含むゲル状電解質であることを特徴とするリチウム電池。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は、リチウムまたはリチウム合金を負

極とする主として薄型のリチウム電池に関するものである。

〔従来の技術〕

この種のリチウム電池に使用される電解質としては、リチウム塩を適宜の非水系溶媒に溶解させてなる高流動性の液体のほか、この液にゲル化剤を加えてゲル状としたものが知られている。後者のゲル状電解質は、正負両極集電板の対向する平坦状の周辺部で接着封止する構造の薄型電池(第1図参照)に対してとくに有用である。これは、上記薄型電池において高流動性の電解質を用いると、接着封止時もしくは保管時に漏液しやすく、また接着封止材料が熱融着性のものである場合にその加熱封止時に液の飛散を起こす恐れがあるのに対し、ゲル状電解質ではかかる問題が回避されるためである。

このような利点を有するゲル状電解質としては、従来、リチウム塩を溶解する非水系溶媒として炭酸プロピレン、γ-ブチロラクトンなどを使用し、そのゲル化剤としてポリメチルメタクリレート(特

特開昭62-219469 (2)

開昭54-104541号公報)、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセタール [J. Appl. Electrochem. 5 (1975) P. 63~69] などを用いたものが知られている。

[発明が解決しようとする問題点]

しかるに、近年における各種電子機器類の高性能化に伴ってこれらに使用される電池にもより高性能化および長寿命化が要望されているが、上記従来のゲル状電解質を用いたリチウム電池では、該電解質のイオン伝導度が一般に低く放電特性面で満足できず、かつ経時的に性能低下が大きく寿命面でも難があることから、上記要望に充分に対処できない現状である。

この発明は、かかる事情に鑑みてなされたもので、上記高性能化および長寿命化の要望に充分に対処し得るリチウム電池を提供することを目的としている。

[問題点を解決するための手段]

この発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、特定のポリマーをゲル化剤

この発明のリチウム電池に使用するゲル状電解質は、前記の如くゲル化剤として、アクリル酸のメチルもしくはエチルエステルの単独または共重合体、アクリル酸のメチルもしくはエチルエステルとメタクリル酸のメチルもしくはエチルエステルとの共重合体、ポリビニルアルキルエーテル、ポリメタアクリロニトリルより選ばれる少なくとも一種のポリマーを用いたものであり、後記するイオン伝導性の比較試験結果を示す第1表から明らかなように前記従来のゲル状電解質に比べてイオン伝導度が高いため、これを用いた電池の内部抵抗を低くしてその放電特性を改善する機能を示す。

また、上記ゲル状電解質を用いたこの発明のリチウム電池においては、上記ゲル化剤の使用によるそれぞれの特徴的作用により、後記する充放電サイクル特性試験結果を示す第2図から明らかなように、長期間使用しても性能低下が少なく、前記従来のゲル状電解質を使用した電池に比較して長寿命である。この理由については明確ではない

としたゲル状電解質がイオン伝導性にすぐれており、これを用いたリチウム電池は前記従来のゲル状電解質を用いた電池に比較して内部抵抗が小さく良好な放電特性を示すとともに経時的な性能低下が少なく長寿命となることを見出し、この発明をなすに至った。

すなわち、この発明は、正極集電板と負極集電板との間に正極とリチウムまたはリチウム合金からなる負極と両極間に介在するセパレータおよび電解質を含む電池要素が収容されたりチウム電池において、上記電解質が、リチウム塩と非水系溶媒とともにゲル化剤として、アクリル酸のメチルもしくはエチルエステルの単独または共重合体、アクリル酸のメチルもしくはエチルエステルとメタクリル酸のメチルもしくはエチルエステルとの共重合体、ポリビニルアルキルエーテル、ポリメタアクリロニトリルより選ばれる少なくとも一種のポリマーを含むゲル状電解質であることを特徴とするリチウム電池に係る。

[発明の構成・作用]

がつぎのように推測される。

すなわち、前記従来のゲル状電解質を利用したリチウム電池では、その電解質のゲル化剤であるポリアクリロニトリル、ポリビニルアセタール、ポリメチルメタクリレートがいずれも負極リチウムに対して反応性が大きく、これによつて負極リチウムが次第に失活して可逆性の低下を招くこと、また通常の高流動性液体からなる電解質に対するゲル状電解質の既述利点をもたらす要因として非水系溶媒の蒸気圧を低下させる作用があるが、この作用が不充分であるために経時的に電池の内部抵抗の増大や漏液を生じること、などで性能低下を招くものと考えられる。

これに対して、この発明のリチウム電池では、アクリル酸のメチルもしくはエチルエステルの単独または共重合体、アクリル酸のメチルもしくはエチルエステルとメタクリル酸のメチルまたはエチルエステルとの共重合体、ポリビニルアルキルエーテルのいずれかをゲル化剤とするゲル状電解質を用いたものにあつては、これらゲル化剤が化

特開昭62-219469 (3)

学的安定性にすぐれて負極リチウムと反応しないかまたは反応しにくいこと、またポリメタアクリロニトリルをゲル化剤とするゲル状電解質を用いたものにあつては該ゲル化剤による非水系溶媒の蒸気圧の低下作用が非常に大きく内部抵抗の増大および漏液が防止されることにより、いずれも経時的な性能低下が抑制されるものと推測される。

なお、この発明における前記ゲル化剤のうち、とくにアクリル酸のメチルもしくはエチルエステルの単独または共重合体、ならびにアクリル酸のメチルもしくはエチルエステルとメタクリル酸のメチルもしくはエチルエステルとの共重合体を用いたゲル状電解質は、一般的にゲル状電解質の調製においてゲル化するのに80～100℃で長時間保持する必要があるのに対し、加熱を行うことなくゲル化することが可能であるため、リチウム塩が熱分解する惧れがなく、また短時間で調製できる利点がある。すなわち、上記アクリル酸エステルの単独または共重合体およびメタクリル酸エステルとの共重合体はトルエンやベンゼンなどの

低沸点溶媒に可溶であるため、ゲル状電解質の調製に際し、上記低沸点溶媒にゲル化剤を溶解した溶液と、炭酸プロピレンやγ-ブチロラクトンなどの高沸点溶媒である本来の非水系溶媒にリチウム塩を溶解した溶液とを混合したのち、真空吸引によつて上記低沸点溶媒を揮散除去することにより、均一なゲル状電解質が得られる。

この発明においてゲル状電解質のゲル化剤として使用する前記各ポリマーとしては、数平均分子量が5,000～20,000程度のものが好適である。なお、ゲル化剤としての前記共重合体のうちアクリル酸エステルとメタクリル酸エステルとの共重合体としては、アクリル酸のメチルもしくはエチルエステル/メタクリル酸のメチルもしくはエチルエステルのモル比が1/0.01～1/0.5程度であるものがよく、後者のメタクリル酸エステル成分が多すぎると前記従来のゲル状電解質と同様の問題を生起する。また、ゲル化剤としてのポリビニルアルキルエーテルはアルキル基の炭素数が通常3以下であるのが好ましく、特にメチル

基またはエチル基であるのが好適である。

また、ゲル化剤の使用量は、一般に非水系溶媒とリチウム塩とからなる非水系電解質100重量部に対して5～45重量部程度とするのがよい。ただし、ゲル化剤がポリメタアクリロニトリルである場合は、前記の如く非水系溶媒の蒸気圧低下作用が非常に大きいため、上記基準で3～25重量部程度と使用量を少なくしても差し支えなく、これによつてゲル化剤とリチウム塩とが反応する確率を小さくできる利点がある。

この発明におけるゲル状電解質に使用するリチウム塩としては、従来よりリチウム電池用電解質成分として知られる種々のものを使用可能であるが、とくに好適なものとして LiBF_4 (φはフェニル基を意味する)、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 などが挙げられ、これらは予め非水系溶媒の付加物とした形態でも使用でき、2種以上を併用してもよい。またこのようなリチウム塩の濃度は0.3～2モル/l程度とするのがよい。

非水系溶媒としては、リチウム塩と反応せず、

このリチウム塩および前記ゲル化剤のポリマーの両者を溶解でき、かつ該ゲル化剤と混合してゲル化する性質を有するものであればよく、従来よりリチウム電池の電解質用として既知のものを種々使用できる。その代表例としては、炭酸プロピレン、γ-ブチロラクトン、ジメトキシエタン、ジオキシランなどが挙げられ、これらは2種以上を併用しても差し支えない。

この発明のリチウム電池は、正極集電板と負極集電板との間に正極とリチウムまたはリチウム合金からなる負極と両極間に介在するセパレータおよび上述のゲル状電解質を収容したものであり、種々の大きさ、形状の電池を包含するが、とくに上記両極集電板の対向する平坦状の周辺部で接着封止する構造の薄型電池としてすぐれる。

第1図はこの発明に係る薄型のリチウム電池の一例を示すものである。図において、1はステンレス鋼からなる方形平板状の正極集電板、2は周辺を一面側へ段状に折曲して主面と同じ向きの平坦状の周辺部2aを設けたステンレス鋼からなる

特開昭62-219469 (4)

浅い方形皿状の負極集電板、3は両極集電板1,2の対向する周辺部1a,2a間を封止した接着剤層、4は両極集電板1,2間に構成される空間5内において正極集電板1側に配された正極、6は空間5内において負極集電板2側に装填されたりチウムまたはリチウム合金からなる負極、7は両極4,6間に介在させた多孔性ポリプロピレンなどの多孔性材料からなるセパレータ、8は正極4を取囲むように配設されたポリプロピレンなどからなる方形環状の枠体である。

この場合、前述したゲル状電解質は通常では組込み前のセパレータ7に予め塗布して含浸させることにより、電池内部に添加される。このときゲル状電解質は、組立て基面に多少の傾斜があつたり、振動が加わつても周辺へ流出することがなく、塗り付け位置から組込み位置へのセパレータ7の運搬時にも滴下する惧れはなく、かつ添加量を広範囲で調整することが可能である。

一方、接着剤層3としては、一般的な塗料溶液型の接着剤も使用できるが、とくに熱融着性材料

などの電子伝導助剤とを混合してシート状に成形したものを使用してもよいが、前述したゲル状電解質を活物質と必要に応じて導電助剤に混練して粘稠物としたものを好適に使用できる。すなわち、後者の粘稠物はスクリーン印刷やスキージ塗布法などによつて正極集電板1上に塗布形成できるため、前者のような成形工程が不要となり、形成操作も極めて簡単に低コスト化が図れるとともに、薄層化が容易であることから薄型電池への適用性に優れる。

そして、枠体8は正極4として上記粘稠物を使用する場合にその塗布量を設定する機能を持つものである。すなわち、予めこの枠体8を正極集電板1上に設置しておき、その内側に一杯に上記粘稠物を塗布充填することによつて塗布量が一定になるから、所望の塗布量に応じて枠体8の厚さと大きさつまり包囲面積を定めればよい。

正極4に使用する活物質としては、従来よりリチウム電池用の正極活物質として知られる種々のものを使用できるが、とくに好適なものとして

からなるものが好適である。この熱融着性材料3としては、熱融着前の形態が両極集電板1,2の周辺部1a,2aの幅に対応する幅に予め設定した環状などの成形シートであるものを使用できる。すなわち、封止操作は上記両周辺部1a,2a間に上記成形シートを挟んで圧接し、この状態で両周辺部1a,2a部分を所定温度まで加熱すればよい。そして、この加熱過程においては既述のように前記ゲル状電解質は通常の高流動性液体からなる電解質のように飛散することがなく、容易に確実な封止が達成される。また上述のように熱融着前の形態が固形の成形物であることから、取扱い操作および組付け操作が非常に容易であると共に、塗料溶液型接着剤を用いる場合のように空間5内へ流入して粘性体と混じり合う惧れがない。

なお、このような熱融着性材料3にはホットメルト型接着剤、ヘーメチックシール可能なセラミックスを始め、種々のものを使用できる。

また、正極4としては、活物質とテフロン粉末などの結合剤と必要に応じてカルボニルニッケル

TiS_2 、 MoS_2 、 V_6O_{13} 、 V_2O_5 、 VSe_2 、 NiPS_3 が挙げられ、これらは2種以上を併用してもよい。

さらに、負極8としてはリチウムおよびリチウム合金のいずれも使用可能であるが、リチウム単独では長期の間に前記粘性体と反応する可能性があるため、アルミニウムなどとの合金化を図ることが望ましい。

なお、この発明の電池における両極集電板は、第1図で示すようにその一方を皿形とする以外に、両方を共に皿形としたり、あるいは両方を共に平板状として周辺部間にセラミックス製のスペーサを介在させた構造としてもよい。このスペーサを用いる場合はその両面と両極集電板との間をそれぞれ接着封止することは言うまでもない。また電池外形は方形以外の多角形および円形など、用途に応じた種々の形状とすることができる。さらに電池の総厚はとくに限定されないが、1.0 mm以下、好ましくは0.3～0.7 mm程度においてこの発明の適用効果大きい。

〔発明の効果〕

この発明に係るリチウム電池は、電解質として特定のゲル化剤を用いたゲル状電解質を使用するものであるから、内部抵抗が小さく放電特性にすぐれるとともに、経時的な性能低下が少なく長寿命である。

〔実施例〕

以下にこの発明の実施例および比較例を記載する。

実施例 1

4-メチル-1,3-ジオキソランと1,2-ジメトキシエタンとヘキサメチルホスホリクトリアミドの重量比60:35:5の混合溶媒に LiPF_6 を1モル/lの濃度で溶解した溶液80重量部に對し、ポリアクリル酸メチル(数平均分子量約10,000)20重量部をトルエン40重量部に溶解した溶液を均一に混合したのち真空ポンプによる減圧除去法にてトルエンをその臭気が認められなくなるまで揮散除去し、均一なゲル状電解質を得た。

つぎに、このゲル状電解質と TiS_2 粉末とを重

止し、第1図で示す構造の電池総厚0.5mmの薄型リチウム電池を作製した。

実施例 2

ポリアクリル酸メチルに代えてアクリル酸エチルとメタクリル酸メチルとのモル比85:15の共重合体(数平均分子量約10,000)20重量部を使用した以外は実施例1と同様にしてゲル状電解質を調製した。つぎに、このゲル状電解質を用いて実施例1と同様にして薄型リチウム電池を作製した。

実施例 3

炭酸プロピレンに LiCF_3SO_3 を1モル/lの濃度で溶解した溶液80重量部にポリビニルメチルエーテル(数平均分子量約10,000)20重量部を添加混合したのち、密封下で70℃で30分間放置してゲル化させ、均一なゲル状電解質を調製した。つぎに、このゲル状電解質を用いて実施例1と同様にして薄型リチウム電池を作製した。

実施例 4

炭酸プロピレンに LiBF_4 のジメトキシエタン

量比1:1で混練し、この混練物をスキージ塗布法により一辺15mmの正方形で厚さ0.1mmのステンレス製平板からなる正極集電板の表面に、その上に載置したポリプロピレン製の方形の枠体の内側に一杯になるように塗布し、一辺10mmで厚さ0.1mmの正極を形成した。この正極上に、厚さ100μmの多孔性ポリプロピレンからなるセパレータ(ポリプラスチックス社製の商品名ジュラガード5411)に凹凸形状を形成してこれに上記ゲル状電解質を約100mg/cm²の割合で塗り付けて均一に含浸させたものを積層し、さらにこのセパレータ上にリチウム-アルミニウム合金製で一辺4mmの正方形箔からなる厚さ80μmの負極を積層した。

つぎに、正極集電板の周辺部に厚さ60μm、幅2mmの方形環状シートからなる変性ポリオレフィン系ホットメルト接着剤が載置された状態で、一辺15mmの正方形で厚さ0.1mmの皿形ステンレス製板からなる負極集電板を被冠し、両極集電板の周辺部を圧接下で185℃に加熱して熱融着封

付加物(LiBF_4 :ジメトキシエタンのモル比=1:3)を0.8モル/lの濃度で溶解した溶液80重量部にポリメタアクリロニトリル(数平均分子量約30,000)20重量部を添加混合したのち、密封下で100℃にて3時間放置してゲル化させ、均一なゲル状電解質を調製した。つぎに、このゲル状電解質を用いて実施例1と同様にして薄型リチウム電池を作製した。

比較例 1

ポリメタアクリロニトリルに代えてポリメタクリル酸メチル(数平均分子量約20,000)20重量部を使用した以外は実施例4と同様にしてゲル状電解質を調製した。つぎに、このゲル状電解質を用いて実施例1と同様にして薄型リチウム電池を作製した。

比較例 2

ポリメタアクリロニトリルに代えてポリビニルホルマール(数平均分子量約10,000)20重量部を使用した以外は実施例4と同様にしてゲル状電解質を調製した。つぎに、このゲル状電解質

を用いて実施例1と同様にして薄型リチウム電池を作製した。

比較例 3

ポリビニルメチルエーテルに代えてポリアクリロニトリル（数平均分子量200,000）20重量部を使用した以外は実施例3と同様にしてゲル状電解質を調製した。つぎに、このゲル状電解質を用いて実施例1と同様にして薄型リチウム電池を作製した。

以上の実施例および比較例の各電池について、二次電池として25℃の温度下で100μAの定電流による充放電サイクル特性を充電終止電圧2.7V、放電終止電圧1.5Vとして測定した。この結果を第2図で示す。なお、図中の曲線A₁は実施例1、A₂は実施例2、A₃は実施例3、A₄は実施例4、B₁は比較例1、B₂は比較例2、B₃は比較例3にそれぞれ対応している（以下の第3～5図も同様である）。

一方、各実施例および比較例で使用したゲル状電解質のイオン伝導度を測定したところ、下記第

1表のとおりであつた。

第 1 表

	イオン伝導度		イオン伝導度
実施例 1	$4.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$	比較例 1	$1.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$
" 2	$2.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$	" 2	$0.7 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$
" 3	$1.8 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$	" 3	$0.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$
" 4	$3.4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$		

第2図および第1表の結果から明らかなように、この発明に係るリチウム電池（実施例1～4）は、従来のゲル状電解質を用いたリチウム電池（比較例1～3）に比べ、ゲル状電解質のイオン伝導度が高いことによつて放電特性にすぐれるとともに、経時的つまり長期間の使用による性能低下が少なく長寿命であることが判る。

つぎに、実施例1,2および比較例1,2で用いたゲル状電解質をそれぞれリチウム金属板とともにガラス製のアンプル中に入れ、各アンプル内にアルゴンガスを封入し、60℃で保存してリチウム

金属板の着色および光沢変化を調べた。その結果を第2表に示す。

第 2 表

	リチウム金属板の着色および光沢変化			
	3日後	10日後	1ヶ月後	6ヶ月後
実施例 1	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
" 2	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
比較例 1	茶色 光沢あり	黒色 光沢なし	-	-
" 2	変化なし	褐色 光沢あり	茶色 光沢なし	-

第2表の結果から、アクリル酸のメチルもしくはエチルエステルの単独または共重合体、ならびにアクリル酸のメチルもしくはエチルエステルとメタクリル酸のメチルまたはエチルエステルとの共重合体をゲル化剤としたこの発明に用いるゲル状電解質は負極リチウムに対して反応性を示さず、したがって電池の負極の可逆性を損なわないことが明らかである。これに対してポリメタクリル酸

メチルおよびポリビニルホルマールをゲル化剤とする従来のゲル状電解質は、負極リチウムと反応してこれを失活させ、上記可逆性を損なつて電池の寿命を短くすることが判る。

また、実施例3および比較例3で用いたゲル状電解質をそれぞれ厚さ100μmのポリプロピレン製不織布（薄型リチウム電池のセパレータ材料）に約100mg/cm²の割合で塗付けて十分に含浸させ、この不織布の両面に直径10mm、厚さ0.1mmのリチウム金属板を貼り合わせ、両金属板を電極として200μAの定電流のもとに5時間の充放電を行った。この場合の両端の分極値とサイクル数との関係を第3図に示す。

この第3図の結果から、ポリビニルアルキルエーテルをゲル化剤としたこの発明に用いるゲル状電解質は負極リチウムに対する化学的安定性にすぐれ、したがって電池の負極の可逆性を損なにくいことが明らかである。これに対して、ポリアクリロニトリルをゲル化剤とする従来のゲル状電解質は、負極リチウムと反応してこれを失活させ、

特開昭62-219469 (7)

上記可逆性を著しく損なつて電池の寿命を短くすることが判る。

さらに、実施例4および比較例1,2で用いたゲル状電解質においてゲル化剤(ポリマー)の使用量を種々変化させた場合の非水系溶媒の蒸気圧変化を第4図に示す。また実施例4および比較例1,2の電池について、60℃で保存したときの保存日数と内部抵抗の増加量との関係を第5図に示す。

この第4,5図の結果から、ポリメタアクリロニトリルをゲル化剤としたこの発明に用いるゲル状電解質は非水系溶媒の蒸気圧の低下作用が非常に大きく、これを用いたこの発明の電池は、従来のゲル状電解質を用いた電池に比較して経時的な内部抵抗の増加が少なく、長期保存性にすぐれ、またこの点から長期間使用しても性能低下が少なく長寿命であることも明らかである。

4. 図面の簡単な説明

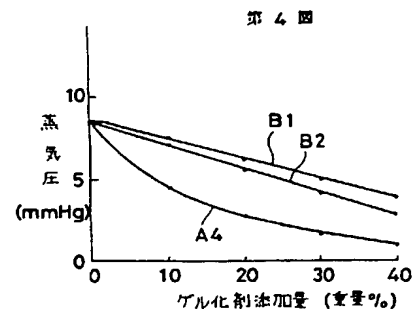
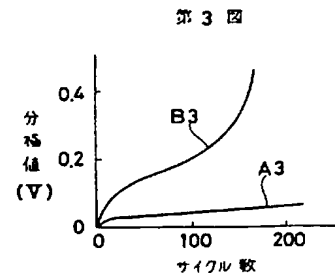
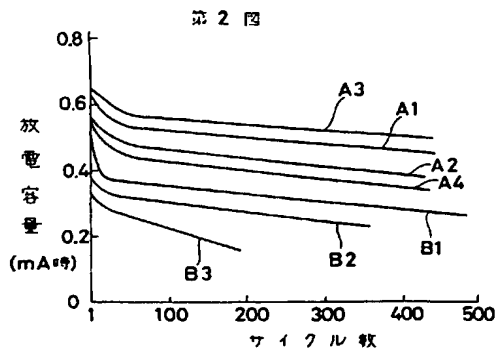
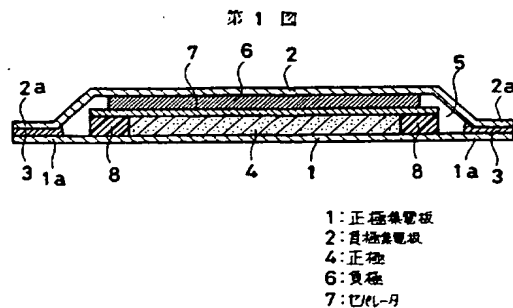
第1図はこの発明に係るリチウム電池の構造例を示す断面図、第2図は実施例および比較例の電池の充放電サイクル特性図、第3図は実施例3お

よび比較例3で用いたゲル状電解質を含浸させたポリプロピレン製不織布を用いた充放電試験における分極値とサイクル数の相関特性図、第4図は実施例4および比較例1,2で用いたゲル状電解質におけるゲル化剤の添加量と非水系溶媒の蒸気圧との相関特性図、第5図は実施例4および比較例1,2の電池の保存日数と内部抵抗の増加量との相関特性図である。

1…正極集電板、2…負極集電板、4…正極、
6…負極、7…セパレータ

特許出願人 日立マクセル株式会社

代理人 弁理士 杉元 邦夫



特開昭62-219469(8)

第5図

